

**JP2003234109**

**Best Available Copy**

1.11- / 1.0 - - - - - / 1.11- - - - - 0.5-0 FIBOT-10 F-00 AV- - - 01 A- - - 0 DD-FBDDDDDDMI- IDDDDDDD

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-234109

(P2003-234109A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B 5 H 0 2 6

// H 0 1 M 8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-32949 (P2002-32949)

(22) 出願日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72) 発明者 新川 雅樹

愛知県名古屋市中区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 吉田 広明

愛知県名古屋市中区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(74) 代理人 100089440

弁理士 吉田 和夫

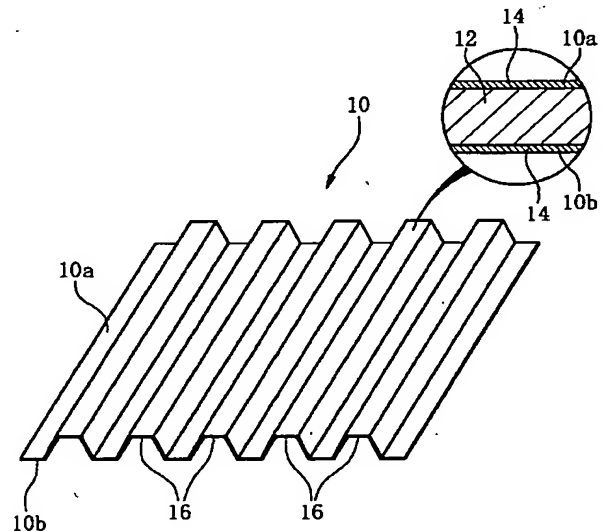
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属板に対する貴金属メッキ膜の密着度が高く、耐食性が良好で接触電気抵抗が小さく、小型でコストの低い燃料電池用金属セパレータを提供することを目的とする。

【解決手段】 金属板12表面に貴金属膜14をメッキ形成した後、貴金属膜14を金属板12とともに圧下率1%以上で圧延加工し、しかる後に燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路(溝16)を加工形成する。また圧延加工に際して、面粗度が $R_{m a x}$ で圧下量以下の圧延ロールを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板表面に貴金属膜をメッキ形成した後、該貴金属膜を該金属板とともに圧延加工し、しかる後に燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路を加工形成することを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

【請求項2】 請求項1において、前記圧延加工を1%以上の圧下率で行うことを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

【請求項3】 請求項1、2の何れかにおいて、面粗度が $R_{m a x}$ で圧下量以下の圧延ロールを用いて前記圧延加工を施すことを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

【請求項4】 請求項1～3の何れかにおいて、前記金属板としてFe基合金、Ni基合金又はTi若しくはTi基合金の1種又は2種以上を用いることを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れかにおいて、前記貴金属膜としてAu、Ag、Pt、Pd若しくはそれらの合金の1種又は2種以上を前記金属板表面にメッキ形成することを特徴とする燃料電池用金属セパレータの製造方法。

【請求項6】 金属板表面に貴金属膜がメッキ形成しており、且つ該貴金属膜に対し該金属板とともに圧下率1%以上の圧延加工が施してあるとともに燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路が加工形成してあることを特徴とする燃料電池用金属セパレータ。

【請求項7】 請求項6において、前記金属板がFe基合金、Ni基合金又はTi若しくはTi基合金の1種又は2種以上であることを特徴とする燃料電池用金属セパレータ。

【請求項8】 請求項6、7の何れかにおいて、前記貴金属膜がAu、Ag、Pt、Pd若しくはそれらの合金の1種又は2種以上であることを特徴とする燃料電池用金属セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は燃料電池用の金属セパレータ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、電池活性物質（燃料ガス）と酸化性ガス（酸化剤）とを外部から連続的に供給して燃焼反応（酸化反応）を電気化学的に行わせ、生成した化学的エネルギーを熱にせず直接電気エネルギーに変換して連続的に取り出す燃料電池が実用化に向けて盛んに研究開発されている。

【0003】この燃料電池には燃料ガス及び電解質の種類によって様々なタイプのものがあり、その1つとして固体高分子膜を電解質として用いたものがある。この種燃料電池では、セパレータを用いて燃料ガスと酸化性ガ

スとを分離状態に保ちつつ、そのセパレータによってそれら燃料ガス、酸化性ガスを流通させるための流路を形成するようにしている。

【0004】この燃料電池ではまた、セパレータを導電材として用い、一方の面を固体高分子膜に接触させるとともに、他方の面を隣接する単位電池のセパレータに接触させ、かかるセパレータを通じて発生した電気を流すようにしている。従ってこのセパレータとしては優れた導電性を有すること（電気抵抗が小さいこと）、また燃料ガス、酸化性ガスに対してガス気密性が高いことが要求される。このセパレータはまた、約100℃の硫酸雰囲気という厳しい腐食環境下に長時間曝されるため、極めて高い耐食性も要求される。

【0005】そこで従来にあってはこのセパレータとしてグラファイトを用い、そしてこれを切削加工することによって必要な流路、即ち燃料ガス又は酸化性ガスの流通用の流路を形成するようにしていた。しかしながらこの場合セパレータのコストが高コストとなってしまうとともに、セパレータの肉厚が必然的に厚肉となってしまうために、セパレータ自体ひいては燃料電池が重く、また大型化してしまうといった問題があった。

【0006】そこでセパレータを金属板にて構成すれば、上記燃料ガス、酸化性ガスの流路を塑性加工にて形成することが可能となり、またセパレータ自体の肉厚も薄くすることができて燃料電池を軽量化、小型化でき、またセパレータ自体のコストも低減できて望ましいが、上記のようにセパレータには優れた導電性、極めて高い耐食性が要求され、従来提供されている金属材料ではこれら要求特性を充足し得ないのが実状であった。

【0007】そこで本発明者等はFe基合金、Ni基合金、Ti若しくはTi基合金等の金属板表面に貴金属膜をメッキ形成して燃料電池用のセパレータを構成することを案出した。しかしながら、単に貴金属膜を金属板表面にメッキ形成しただけであると（メッキままである）、金属板に対する貴金属膜の密着度が低く、比較的簡単に貴金属膜がメッキ剥れを生じてしまって、そのメッキ剥れの部分から腐食が進行してしまい、耐食性の点で不十分である問題があった。

【0008】また貴金属のメッキ膜には大小の多くのピンホールが生じており、而してそのようなピンホールがあると、たとえ貴金属膜が良好に金属板表面に密着していたとしても、そのようなピンホールから腐食が進行し、そしてそこから貴金属膜が容易に剥れてしまうといった問題のあることが判明した。尤も貴金属のメッキ膜を厚く形成すればそのようなピンホールの数を少なくしたりピンホールの生成を抑制したりすることができるが、この場合高価な貴金属膜の厚みが厚くなることに伴ってコストが高くなってしまいう問題を生ずる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池用金属

セパレータ及びその製造方法はこのような問題を解決するために案出されたものである。而して請求項1は金属セパレータの製造方法に関するもので、金属板表面に貴金属膜をメッキ形成した後、該貴金属膜を該金属板とともに圧延加工し、しかる後に燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路を加工形成することを特徴とする。

【0010】請求項2の方法は、請求項1において、前記圧延加工を1%以上の圧下率で行うことを特徴とする。

【0011】請求項3の方法は、請求項1、2の何れかにおいて、面粗度が $R_{m a x}$ で圧下量以下の圧延ロールを用いて前記圧延加工を施すことを特徴とする。

【0012】請求項4の方法は、請求項1～3の何れかにおいて、前記金属板としてFe基合金、Ni基合金又はTi若しくはTi基合金の1種又は2種以上を用いることを特徴とする。

【0013】請求項5の方法は、請求項1～4の何れかにおいて、前記貴金属膜としてAu、Ag、Pt、Pd若しくはそれらの合金の1種又は2種以上を前記金属板表面にメッキ形成することを特徴とする。

【0014】請求項6は金属セパレータに関するもので、金属板表面に貴金属膜がメッキ形成してあり、且つ該貴金属膜に対し該金属板とともに圧下率1%以上の圧延加工が施してあるとともに燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路が加工形成してあることを特徴とする。

【0015】請求項7のものは、請求項6において、前記金属板がFe基合金、Ni基合金又はTi若しくはTi基合金の1種又は2種以上であることを特徴とする。

【0016】請求項8のものは、請求項6、7の何れかにおいて、前記貴金属膜がAu、Ag、Pt、Pd若しくはそれらの合金の1種又は2種以上であることを特徴とする。

【0017】

【作用及び発明の効果】以上のように本発明の金属セパレータの製造方法は、金属板表面に貴金属膜をメッキ形成した後、これを金属板とともに圧延加工し、しかる後に燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路を加工形成するものである（請求項1）。

【0018】本発明者等は、金属板表面に貴金属膜をメッキ形成した後、貴金属膜に対し金属板とともに圧延加工を施したところ、貴金属膜のピンホールが良好に目潰しされ、従ってそのピンホールの部分で腐食が進行して、ついには貴金属膜の剥離を引き起すといった問題を良好に改善できることを見出した。本発明はこのような知見の下になされたものである。

【0019】而して本発明によれば、圧延加工によって金属板表面の貴金属膜の有するピンホールを良好に目潰しでき、また貴金属膜の金属板に対する密着性を高め得

ることから、金属セパレータの耐食性を効果的に高めることができる。また貴金属のメッキ膜を薄くできることからコストを低減できる効果も得られる。

【0020】この場合において上記圧延加工は1%以上の圧下率で行うことが望ましい（請求項2、請求項6）。本発明者等は、貴金属膜を金属板表面にメッキ形成した後、その貴金属膜を金属板とともに5%以上の圧下率で圧延処理したところ、金属板表面に対する貴金属膜の密着性が高くなり、耐食性も良好になることを見出した。

【0021】しかしながらその後研究を継続する中で、金属板の材質によっては上記の圧延加工によって導入された歪みにより延性が低下し、圧延加工の後に燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路の加工形成を行うと、その際に割れや括れ等が生じ易く、これにより貴金属膜が破断して耐食性が劣化してしまう問題が、上記金属板表面に貴金属膜をメッキ形成して成る金属セパレータに内在していることが判明した。

【0022】そこで本発明者等は5%未満の軽圧下、特に1%以上の軽圧下で貴金属膜に対し金属板とともに圧延加工を施したところ、5%以上の圧下率での圧延加工と同等の耐食性と被膜の密着性を有する金属セパレータが得られる知見を得た。請求項2及び請求項6の発明はこのような知見の下になされたものである。

【0023】但しこの場合において圧延ロールを用いて圧延を行う際、その圧延ロールの面粗度を $R_{m a x}$ で圧下量以下の平滑な圧延ロールを用いることが望ましい（請求項3）。例えば製品の厚みが0.2mmのものに対して圧下率5%で圧延加工を施す場合圧下量は10 $\mu$ mであり、また圧下率3%で圧延加工を施す場合圧下量は6 $\mu$ mと極めて微量である。

【0024】この場合において通常の圧延ロールを用いた場合、表面が平滑とされている圧延ロールであっても表面の面粗度は4～8 $\mu$ m程度であるから、例えば6 $\mu$ m潰そうとしてもロールの表面自体の凹凸が8 $\mu$ mもあったのでは圧下が良好にできないことになる。厳密には、部分的に圧下できないところ（潰せないところ）もあるし、圧下できるところ（潰せるところ）もあるということになる。

【0025】それで圧下できていない部分についてはメッキ欠陥がそのまま残ることとなり、従ってそこから腐食が進行することとなって、耐食性が悪くなってしまう。本発明者等が当初圧下率5%以上での圧延加工を検討していたのはこうした事情に基づく。

【0026】本発明者等は、当初5%未満の圧下率で圧延加工を行ったところ必ずしも十分な結果が得られず、そこで圧下率については5%以上が必要であるとの認識を有するに至ったが、その原因を追求したところ、ロール表面の面粗度が不十分であることがその主たる原因であるとの知見を得、また併せてロール表面の面粗度をR

$m_{ax}$  で圧下量以下とすれば、圧下率5%未満の軽圧下でも、例えば圧下率1%以上(5%未満)の軽圧下でも十分に貴金属膜の密着性及びピンホールの目潰しをなし得て、耐食性を十分に高め得るとの知見を得た。本発明はこうした知見の下になされたものである。

【0027】因みに製品厚さが0.2mmで圧下率が1%の場合、圧下量は $2\mu m$ であり、従ってこの場合には面粗度が $R_{max}$ で $2\mu m$ 以下のものを用いることとなる。尚このような高平滑度の圧延ロールは、ロール表面をラップ研磨するなどして得ることができる。

【0028】本発明においては、上記金属板として各種のものを用いることが可能であるが、特にFe基合金、Ni基合金又はTi若しくはTi基合金の何れか1種又は2種以上を用いることが耐食性、強度等の点で好ましく(請求項4、請求項7)、また貴金属膜としてはAu、Ag、Pt、Pd若しくはそれらの合金の1種又は2種以上とすることが貴金属膜の導電性、耐食性、成形性、被圧延性、コスト等の点から望ましい(請求項5、請求項8)。

【0029】

【実施例】次に本発明の実施例を以下に詳述する。図1において、10は燃料電池用の金属セパレータで、金属板12表面に貴金属膜14がメッキ形成してある。この金属セパレータ10には、燃料ガス又は酸化性ガスを流通させるための流路としての溝16が形成してある。

【0030】この金属セパレータ10は、金属板12表面に貴金属膜14をメッキ形成した上で、その全体を圧延ロールを用いて圧延加工し、その後溝加工を施すことによって得ることができる。ここで溝16の加工形成は、貴金属膜14をメッキ形成した金属板12を塑性加工することにより、例えばプレス加工或いは溝16に対応した凹凸形状を有する一対のロールを用いて曲げ加工するなどして容易に行うことができる。

【0031】尚、場合によって金属板12表面に貴金属膜14をメッキ形成し、更に圧延加工した後これを熱処理することによって、圧延加工の際に生じた加工硬化を除去するようになすことができる。この場合の熱処理は700℃以下の温度で行うことができる。この実施例において、金属セパレータ10は例えば大きさが32mm×32mmで、板厚が0.2mmであり、また溝16の幅が2mmで、深さが1mm、溝16のピッチが6mm

のものである。

【0032】この実施例の金属セパレータ10は、固体高分子膜を電解質として用いた燃料電池用のもので、その固体高分子膜に接する側の表側の面10aと、その反対側の面10b(この反対側の面10bは隣接する単位電池の金属セパレータと接触する部分である)の両面に貴金属膜14がメッキ形成してある。但し特に高導電性が必要とされるのは固体高分子膜の側の表側の面10aであり、場合によって反対側の面10bについては貴金属膜14のメッキ形成を省略することもできる。

【0033】表1は、同表に示す各種材質の金属板12表面に同じく同表に示す各種材質の貴金属膜14をメッキ形成した後、同じく同表に示す圧下率で圧延加工したクラッド材から耐食性試験片、密着性試験片、接触電気抵抗試験片を採取し、それぞれについて耐食性試験、密着性試験、接触電気抵抗試験を行った結果を示している。尚耐食性試験、密着性試験、接触電気抵抗試験はそれぞれ下記の条件の下で行った。

【0034】耐食性試験：0.1重量%の硫酸液(pH2)0.4リットルを環流しながら沸騰させた雰囲気中に、40×50mmの試験片を168時間保持し、溶液中に溶出した金属(Ni、Fe)イオンを原子吸光度法で分析し、溶液1リットル当りの重量で表した。

【0035】密着性試験：上記耐食性試験を実施した直後の試験片を用い、この試験片の表面を超純水で洗浄後にアセトン置換して乾燥させ、乾いた試験片の貴金属膜14の表面に幅18mm、長さ50mmの粘着テープを貼り付け爪で良く擦って接着させた後、粘着テープの一端を少し引き上げ、貴金属膜14の表面に対してほぼ並行になるようにして一気に引き剥した。判定は、貴金属膜14が粘着テープに少しでも付着していれば×、全く付着していなければ○とした。

【0036】接触電気抵抗試験：17×17mmの試験片の両面をカーボンペーパーで挟み、荷重24kgf/cm<sup>2</sup>、印加電流90mAを流したときの電圧を測定して、接触電気抵抗を測定した。

【0037】結果が表1に併せて示してある。尚表1中Ag/Pdは、Ag70重量%とPd30重量%の合金である。

【0038】

【表1】

表 1

	No.	金属板		被膜		圧下率 (%)	ロール面粗さ Rmax (μm)	密着力	接触電気抵抗 (mΩ/cm <sup>2</sup> )	耐食試験 (mg/l)	
		材質	厚み (mm)	材質	厚み (nm)					Ni	Fe
本発明例	1	SUS316L	0.2	Au	40	1	1.8	○	2.3	0.01	0.10
	2	"	"	"	"	2.5	1.8	○	2.3	0.01	0.08
	3	"	"	"	"	4	1.8	○	2.3	<0.01	0.06
	4	"	"	Pt	"	1	1.8	○	3.2	0.01	0.10
	5	"	"	Ag	"	1	1.8	○	2.7	0.02	0.11
	6	"	"	Pd	"	1	1.8	○	3.1	0.01	0.10
	7	"	"	Ag/Pd	"	1	1.8	○	2.8	0.01	0.11
	8	80Ni-20Cr	0.3	Au	100	1	1.8	○	2.6	0.01	-
	9	"	"	Pt	"	1	1.8	○	3.2	0.02	-
	10	"	"	Ag	"	1	1.8	○	2.9	0.03	-
	11	"	"	Pd	"	1	1.8	○	3.1	0.03	-
	12	"	"	Ag/Pd	"	1	1.8	○	2.7	0.03	-
	13	純Ti	0.3	Au	100	1	1.8	○	2.4	-	-
	14	"	"	Pt	"	1	1.8	○	3.1	-	-
	15	"	"	Ag	"	1	1.8	○	2.7	-	-
	16	"	"	Pd	"	1	1.8	○	3.0	-	-
	17	"	"	Ag/Pd	"	1	1.8	○	2.8	-	-
	18	SUS316L	0.2	Au	40	1	3	○	2.9	0.02	2.5
	19	"	"	"	"	0.3	1.8	○	2.9	0.02	2.7
	20	"	"	"	"	0.5	1.8	○	2.9	0.02	2.6
	21	"	"	"	"	0.6	1.8	○	2.9	0.02	2.6
比較例	1	SUS316L	0.2	Au	40	0	-	×	2.9	0.02	2.7
	2	"	"	Pt	"	0	-	×	3.6	0.02	2.8
	3	"	"	Ag	"	0	-	×	3.1	0.04	2.3
	4	"	"	Pd	"	0	-	×	3.4	0.02	2.3
	5	"	"	Ag/Pd	"	0	-	×	3.3	0.02	2.5
	6	80Ni-20Cr	0.3	Au	100	0	-	×	3.0	0.02	-
	7	"	"	Pt	"	0	-	×	3.6	0.04	-
	8	"	"	Ag	"	0	-	×	3.3	0.10	-
	9	"	"	Pd	"	0	-	×	3.4	0.08	-
	10	"	"	Ag/Pd	"	0	-	×	3.1	0.08	-
	11	純Ti	0.3	Au	100	0	-	×	3.0	-	-
	12	"	"	Pt	"	0	-	×	3.6	-	-
	13	"	"	Ag	"	0	-	×	3.4	-	-
	14	"	"	Pd	"	0	-	×	3.6	-	-
	15	"	"	Ag/Pd	"	0	-	×	3.4	-	-

Ag/PdはAg 70重量%とPd 30重量%の合金である。

【0039】次に図2は、表1（比較例No.1,本発明例No.1,2,3: SUS316Lの金属板12に貴金属膜14としてAuメッキをしたもので圧延ロールの面粗度は1.8としたもの）において得られた結果に基づいて、圧延加工の圧下率とFeイオン、Niイオンのイオン溶出量との関係を表したものである。ここでFeイオン、Niイオンのイオン溶出量は、メッキ形成した貴金属膜14のピンホールの程度、即ちメッキ欠陥の程度を表している。即ちピンホールが多いと、そこからの金属イオンの溶出量が多くなることから、その金属イオンの溶出量を調べることによってピンホールの程度、即ちメッキ欠陥の程度を知ることができる。

【0040】これらの結果に表れているように、圧延加工に際して圧下率5%未満の軽圧下の下でも1%以上であれば十分に優れた耐食性が得られ、また1%未満の圧下率でも実用上全く問題のない耐食性であることが分

る。また表1に示しているように、圧下率5%未満の軽圧下の下でも圧下することによって貴金属膜14の良好な密着力が得られ、また接触電気抵抗値も小さく、導電性においても優れたものが得られることが分る。

【0041】以上本発明の実施例を詳述したがこれはあくまで一例示であり、本発明はその主旨を逸脱しない範囲において種々変更を加えた形態、態様で構成、実施可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である燃料電池用金属セパレータを示す図である。

【図2】本発明の実施例において得られた圧下率とイオン溶出量との関係を示す図である。

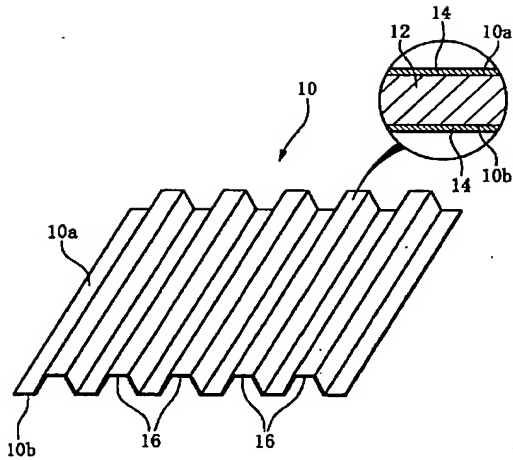
#### 【符号の説明】

- 10 金属セパレータ
- 12 金属板

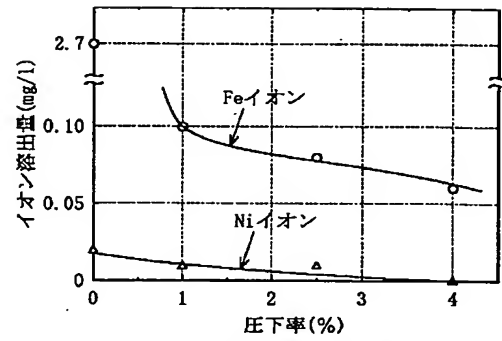
14 貴金属膜

16 溝 (流路)

【図1】



【図2】



SUS316LにAuメッキをしたものの  
圧延加工の圧下率とイオン溶出量との関係

フロントページの続き

(72)発明者 高木 忍  
愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地  
大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB02 BB04 CC03 EE02  
EE08 HH00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**